# بررسی تأثیر پایدارکننده ها و روان کننده ها بر روی میزان فیوژن آمیزه‌های پی‌وی‌سی سخت

مهدی مقری بیدگلی، حمید گرمابی*، ماسیس اکبریان
*دانشکده مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر*
garmabi@aut.ac.ir

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

## چکیده

**در این مقاله با استفاده از دستگاه برابندر پلاستیکوردر تأثیر مقادیر متغیر انواع مختلف پایدارکننده و روان کننده بر روی در صد فیوژن آمیزه‌های پی‌وی‌سی بررسی شده است و درصد فیوژن به عنوان یکی از پارامترهای تعیین‌کننده بر روی خواص نهایی در نظر گرفته شده است. مشاهده شد که زمان فیوژن و درصد فیوژن نمونه‌های تولیدی وابسته به فرمولاسیون است. پایدارکننده های حرارتی و روان کننده های مختلف بسته به ساختار شیمیایی، تأثیر متفاوتی بر روی زمان و میزان فیوژن دارند.**

**کلمات کلیدی**: پی‌وی‌سی، فیوژن، پایدار کننده، روان کننده، فرمولاسیون

## مقدمه

برای فرآیند تولید قطعات پی‌وی‌سی سخت ناگزیر به عبور از مرحلهٔ فیوژن بوده و از اینجاست که اهمیت این پدیده مشخص می‌شود. گاهی اوقات از واژه‌های ژل شدن و یا پلاستیک شدن به جای واژه فیوژن (جوش خوردن ذرات به یکدیگر) استفاده می‌شود. رفتار رئولوژیکی و همچنین پدیدهٔ فیوژن آمیزه‌های پی‌وی‌سی نقش عمده ای را در فرایند شکل‌دهی و خواص فیزیکی- مکانیکی محصول تولید شده ایفاء می‌کند. از عوامل مؤثر بر روی پدیده فیوژن می‌توان به ساختار مورفولوژیکی پیچیده رزین پی‌وی‌سی، مواد تشکیل دهنده آمیزه و شرایط فرایندی اشاره کرد[۱]. علیرغم آمورف بودن پی‌وی‌سی، خواص محصولات نهایی در مقایسه با مواد ترموپلاستیک نیمه بلورین به تاریخچه حرارتی حساسیت بیشتری داشته و به شدت به میزان فیوژن ذرات پی‌وی‌سی حساس می‌باشد. درصد فیوژن فاکتوری است که با توجه به تاریخچه حرارتی، فشار اعمالی و برش وارد شده به نمونه در حین فرایند تغییر می‌کند.

در حین فرآیند، آمیزه پی‌وی‌سی که شامل ذرات پودری پی وی سی با قطری در حدود ۱۳۰ میکرون می‌باشد، طی مراحل مختلف به محصول نهایی تبدیل می‌شود که در حین انجام این مراحل مورفولوژی ماده اولیه نیز تغییر می‌کند. ذرات پودری قابل رؤیت به وسیله چشم غیر مسلح‌که قطر آنها بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرون بوده و دارای شکلهای نامنظمی نیز هستند را grain می‌گویند. هر grain یا particle از ذرات ریزتری به نام microparticle که دارای قطری بین ۱ تا ۲ میکرون می‌باشد تشکیل شده است. از آن جا که این ذرات با فاصله از یکدیگر قرار گرفته اند بنابراین grain حاصله حالت متخلخل دارد. هر ریز ذره ( micro particle) از ذرات ریزتری به نام submicro particle که دارای قطری بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ انگستروم می‌باشند تشکیل شده است. درصد کریستالینیتی این ذرات ۵ تا ۱۰ درصد می‌باشد. برای رسیدن به خواص مکانیکی خوب فضای خالی موجود در grain ها باید از بین رفته و ذرات ریز کاملا" به هم فشرده شوند. بعد از نفوذ ذرات کوچک به داخل یکدیگر مرز بین ذرات از بین رفته و یک شبکه سه بعدی از زنجیرهای پلیمری ایجاد می‌شود که به این پدیده ژل شدن یا فیوژن گفته می‌شود[۱].

فرایند فیوژن به شکست ساختار خشن پودری شکل اولیه ذرات و تشکیل ساختار ریز جدید بر مبنای ریز ذره ها و Submicro particle ها اطلاق می‌شود. علاوه بر تغییرات مورفولوژیکی پیچیده این ماده، جنبه دیگری نیز وجود دارد که پی‌وی‌سی را به عنوان یک پلیمر منحصر به فرد مطرح می‌کند. بر خلاف دیگر پلیمرها، هیچ وقت نمی‌توان تحت شرایط فرایندی نرمال، این پلیمر را به یک مذاب همگن تبدیل نمود[۲].

تأثیر روان‌کننده‌ها و همچنین پایدارکننده‌ها بر روی پدیدهٔ فیوژن نیز توسط محققین بسیاری مطالعه شده است اما تأثیر این مواد بر روی میزان فیوژن در محصول نهایی کمتر مطالعه شده است. تعدادی از محققین توجه خود را به اثر یک جزء خاص از مواد افزودنی بر روی فرآیند فیوژن معطوف کرده‌اند، حال آنکه بعضی دیگر از محققین نیز اثر ترکیب مواد افزودنی بر روی پدیدهٔ فیوژن و پدیده سینرژیسم را بررسی کرده‌اند.

نوع ماده افزودنی، دمای فیوژن و میزان کار انجام شده بر روی رزین (سطح زیر منحنی گشتاور- زمان بدست آمده از برابندر بر حسب mg.min) سه فاکتور اساسی هستند که بر روی میزان فیوژن تأثیر می‌گذارند.

Moore [۳] و Collins &Krzweki [۴] با استفاده از روشهای رئولوژیکی و میکروسکوپ الکترونی تأثیر فرمولاسیون را بر روی میزان فیوژن بررسی کرده و گزارش کرده‌اند که روان‌سازی بر روی پدیدهٔ فیوژن، تأثیرمی‌گذارد. Gilbert&Obande [۵] نیز تأثیر فرمولاسیون را بر روی میزان فیوژن ارزیابی کرده‌اند. آنها همچنین با استفاده از روشهای آنالیز حرارتی، رئومتری لوله مویینه و مقاومت در برابر دی‌کلرومتان تأثیر میزان روان‌کننده و وزن‌مولکولی پی‌وی‌سی را بر روی میزان فیوژن مطالعه کرده‌اند. Hartitz و همکاران [۶] تأثیر روان‌کننده‌ها را بر روی پدیدهٔ فیوژن آمیزه‌های پی‌وی‌سی بررسی کرده‌اند.

## بخش تجربی

### مواد مورد استفاده

در این تحقیق از رزین پی‌وی‌سی Vestolit S6558 تولید پتروشیمی بندر امام با فاکتورK معادل ۶۵، پایدارکننده های سولفات سرب سه بازی(TBLS)، استئارات سرب دو بازی(DBLS)، استئارات سرب خنثی (NLS) و روان‌کننده‌های اسید استئاریک(St Ac) ، استئارات‌کلسیم (Ca St) و واکس پارافین (PW) استفاده شد.

### تجهیزات مورد استفاده

برای انجام کارهای آزمایشگاهی آون ۲۵۰ درجه سانتیگراد مجهز به سیستم گردش هوا، برابندر آزمایشگاهی ساخت شرکت آلمانی برابندر مدل PLV 153 و همزن آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت.

### تولید نمونه‌هایی با فرمولاسیون متغیر

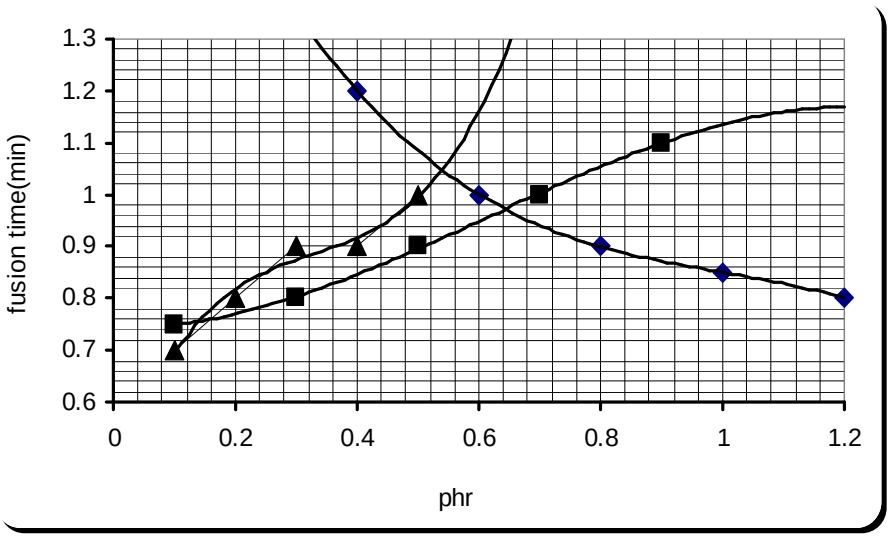
به منظور بررسی تأثیر فرمولاسیون بر روی میزان فیوژن، نمونه‌هایی با مقادیر متغیر پایدار کننده و روان کننده و با استفاده از همزن آزمایشگاهی تهیه شده است. در این نمونه ها مقدار TBLS از ۰/۴ تا ۱/۲، مقدار DBLS از ۰/۱ تا ۰/۹، مقدار NLS از ۰/۱ تا ۰/۵، مقدار استئارات کلسیم از ۰/۱ تا ۰/۷، مقدار اسید استئاریک از ۰/۱ تا ۰/۵، مقدار واکس پارافین از ۰/۰۵ تا ۰/۳۵ به ازای صد قسمت وزنی پی وی سی تغییر داده شد. همزن مورد استفاده دارای المان حرارتی نبوده و تمام مواد به‌صورت همزمان داخل همزن ریخته شده و با دور آهسته مواد با هم مخلوط می شوند. رفتار فیوژن این آمیزه‌ها به وسیله پلاستیکوردر مطالعه و بررسی شده است.

## بررسی روش اندازه‌گیری فاکتور فیوژن

فاکتور فیوژن در برابندر پلاستیکوردر با استفاده از رابطه مولر $F = \frac{B^2}{A.C}$ محاسبه می‌شود که در این رابطه پارامترهای F,C, B, A به ترتیب حداقل و حداکثر ویسکوزیته بعد از ریختن مواد به داخل پلاستیکوردر، زمان بین شروع آزمایش تا نقطه حداکثر ویسکوزیته و فاکتور فیوژن می‌باشد.

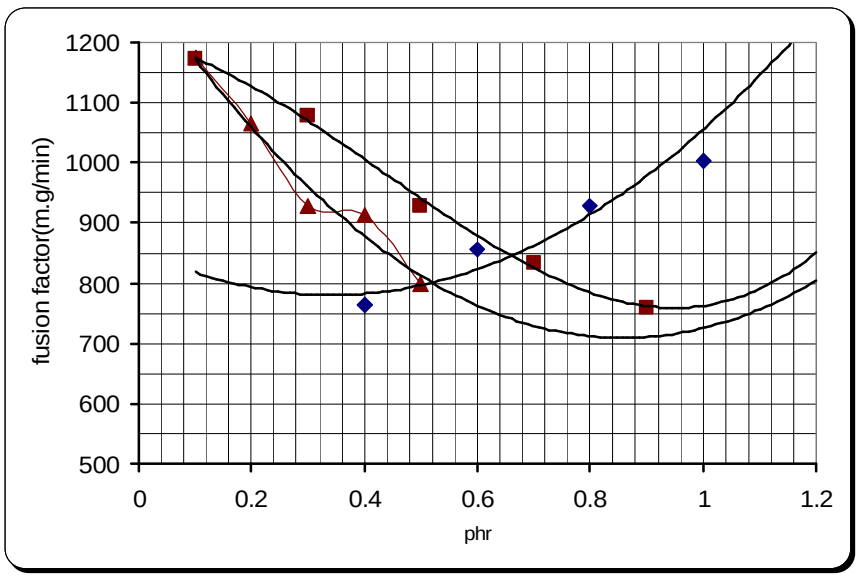
## بحث و بررسی نتایج

شکلهای۱ و۲ تأثیر مقادیر متغیر انواع مختلف پایدارکننده ها را بر روی زمان فیوژن و فاکتور فیوژن نشان می دهد. شکلهای۳ و۴ نیز تأثیر مقادیر متغیر انواع مختلف روان کننده ها را بر روی زمان فیوژن و فاکتور فیـوژن نشان می دهد.



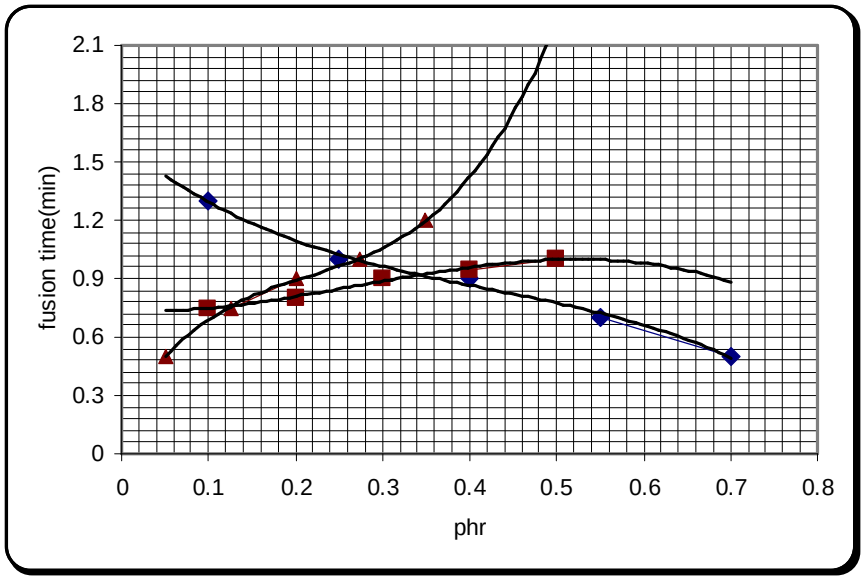

**شکل۱- تأثیر مقادیر متغیر انواع مختلف پایدارکننده ها بر روی زمان فیوژن**

TBLS DBLS NLS




**شکل۲- تأثیر مقادیر متغیر انواع مختلف پایدارکننده ها بر روی فاکتور فیوژن**

TBLS DBLS NLS

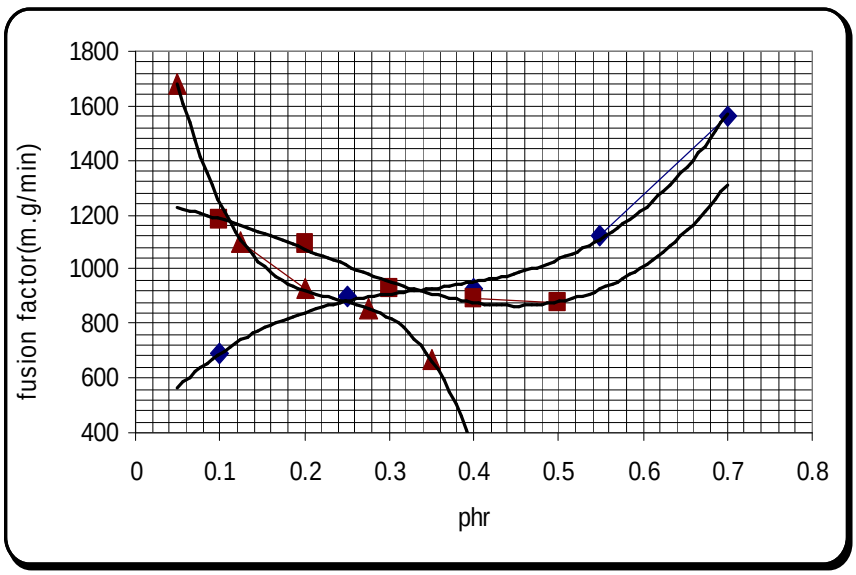



**شکل۳- تأثیر مقادیر متغیر انواع مختلف روان کننده ها بر روی زمان فیوژن**

◆Ca St ■ St Ac ▲ PW

مواد افزودنی بر روی رفتار فیوژن آمیزه‌های پی‌وی‌سی سخت تأثیر قابل ملاحظه‌ای می‌گذارند. درک صحیح چگونگی تأثیر مواد افزودنی بر روی پدیده فیوژن و تغییرات مورفولوژیکی ایجاد شده در حین فرایند فیوژن و تأثیر آن بر روی خواص از اهمیت خاصی در فرایند آمیزه‌های پی‌وی‌سی برخوردارمی‌باشد

بررسی تأثیر سولفات سرب سه بازی بر روی رفتار فیوژن آمیزه‌ها نشان می‌دهد که حضور این ماده در آمیزه باعث افزایش فاکتور فیوژن و کاهش زمان جوش‌خوردن ذرات به یکدیگر می‌شود. در صورتی‌که مابقی اجزای فرمولاسیون کاملاً یکسان باشد، تغییر مقدار این ماده از ۰/۴ به ۱/۲ قسمت وزنی در صد قسمت وزنی رزین




**شکل۴- تأثیر مقادیر متغیر انواع مختلف روان کننده ها بر روی فاکتور فیوژن**

◆ Ca St ■ St Ac ▲ PW

باعث می‌شود فاکتور فیوژن از m.g/min ۷۶۴ به ۱۲۷۲ افزایش یابد که نشان دهنده افزایش ۶۶/۵ درصدی در میزان فاکتور فیوژن می باشد. همچنین همین مقدار از این ماده باعث کاهش زمان فیوژن از ۱/۲ دقیقه به ۰/۸ دقیقه می‌شود. این نتایج مربوط به آمیزه فرآیند شده در دمای حمام ۱۸۰ درجهٔ سانتیگراد و سرعت ۶۰ دور در دقیقه می‌باشد.

فیوژن به تغییرات مورفولوژی که ذرات رزین در حین انتقال از حالت پودری به محصول نهایی فرایند شده متحمل می‌شوند،گفته می شود. فیوژن در واقع تمایل ماده به یکنواختی در ابعاد مولکولی است که با از بین رفتن ذرات پودری (grain) پی‌وی‌سی و هم چنین از بین رفتن کریستالینیتی ماده همراه می‌باشد. از آنجا که با اضافه کردن این ماده یک سیستم یک فازی تشکیل می‌شود، بنابراین انتظار می‌رود به دلیل سازگاری این ماده با پی‌وی‌سی، این ماده به فرایند جوش خوردن ذرات پی‌وی‌سی به یکدیگر کمک نموده و در نتیجه درصد فیوژن افزایش یابد.

پایدارکننده های استئارات سرب دو بازی و استئارات سرب خنثی خاصیت روان کنندگی خارجی دارند، بنابراین انتظار می‌رود که این مواد اصطکاک پلیمر مذاب و دستگاه فرایندی را کاهش داده و سبب شوند که فرایند فیوژن آهسته تر و غیر یکنواختر رخ دهد. به هنگام استفاده از این مواد، برش اعمالی بر نمونه کاهش یافته که در نتیجه دمای توده مذاب نیزکاهش می یابد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش درصد مصرف این مواد، زمان فیوژن افزایش یافته و متعاقب آن فاکتور فیوژن نیز کاهش می‌یابد.

روان کننده های مختلف تأثیر متفاوتی بر روی زمان فیوژن دارند. بعضی از روان کننده ها باعث افزایش زمان فیوژن و بعضی نیز باعث کاهش زمان فیوژن می شوند. دسته ای از روان کننده ها نیزتأثیر بسیارکمی بر روی پدیده فیوژن دارند.

بسته به میزان روان کنندگی و تأثیرات آن، روان کننده ها را به دو دسته داخلی و خارجی تقسیم بندی می کنند. روان کننده های داخلی با پی وی سی سازگار بوده و به درون زنجیرهای پلیمر نفوذ کرده و به هنگامی که پی وی سی در معرض حرارت و میدان برشی قرار می گیرد لغزش زنجیرها بر روی یکدیگر را تسهیل می کند. روان کننده های خارجی با پی وی سی ناسازگار بوده و اصطکاک بین پی وی سی و سطح فلز را کاهش می دهد. در حالت کلی روان کننده های داخلی باعث کاهش زمان فیوژن و روان کننده های خارجی باعث افزایش زمان فیوژن می شوند. نکته دیگری که باید به آن توجه داشت این است که رفتار یک روان کننده در حضور دیگر مواد هم خانواده خود تغییر می کند. در پاره ای مواقع حضور یک روان کننده دیگر باعث بروز پدیده سینرژیسم شده و در پاره ای موارد نیز عکس این پدیده رخ می دهد.

در فرایند فیوژن در ابتدا ذرات بزرگتر که سطح خشنتری دارند با اعمال برش به ذرات ریزتری تبدیل می‌شوند. سپس در مرحله بعد ساختار جدیدی بر پایه ذرات با قطر یک میکرون تشکیل می شود. اضافه کردن استئارات کلسیم باعث تشدید پدیده جوش خوردن ذرات به یکدیگر شده که متعاقب آن مرز بین ذرات سریعتر از بین رفته و شبکه پیوسته ای از گره خوردگیهای مولکولی تشکیل می شود. به هنگامی که فیوژن بیش از میزان بهینه باشد رزین متحمل تخریب جزئی شده و به هنگام سرد شدن ذرات در آن تنش داخلی باقی می‌ماند و در نهایت منجر به کاهش خواص مکانیکی می‌شود.

معمولاً هنگامی که جوش خوردن ذرات به یکدیگر کمتر از اندازه بهینه باشد، سیستم هنوز حاوی ذراتی می‌باشد که به یکدیگر جوش نخورده اند که در نتیجه خواص مکانیکی کاهش می‌یابد. اسید استئاریک و واکس پارافین به دلیل کاهش برش اعمالی بر روی آمیزه چنین نقشی را در فرایند فیوژن آمیزه های پی وی سی ایفاء می کنند.

رفتار یک روان کننده به مقدار روان‌کننده مصرفی در آمیزه بستگی دارد. بر این اساس یک حد حلالیت برای هر روان کننده در نظرمی‌گیرند، به عبارت دیگر در صورتی که مقدار روان کننده مصرفی کمتر از حد حلالیت باشد، روان کننده در ماتریس پلیمرحل می‌شود و از این مقدار به بعد روان کننده در ماتریس پلیمر حل نشده و به عنوان روان کننده خارجی محسوب می‌شود. حد حلالیت برای روان کننده‌های مختلف متفاوت می‌باشد. از این روست همانطور که نتایج نیز نشان می‌دهد، اسید استئاریک و واکس پارافین باعث تأخیر در پدیده فیوژن می‌شود، زیرا حلالیت این مواد د پی وی سی پایین بوده و از این مواد به عنوان روان کننده خارجی درآمیزه‌های پی وی سی استفاده می‌شود.

## نتیجه‌گیری

افزودنیهای فرآیندی بر روی خواص رئولوژیکی و رفتار فیوژن آمیزه‌های پی‌وی‌سی سخت تأثیر قابل ملاحظه‌ای می‌گذارند. درک صحیح چگونگی تأثیر مواد افزودنی بر روی فرآیند فیوژن، رفتار رئولوژیک و همچنین تأثیر مواد افزودنی بر روی خواص مکانیکی محصول نهایی فرآیند شده از اهمیت خاصی در آمیزه‌های پی‌وی‌سی برخوردار می‌باشد. در حین فرآیند کردن آمیزه پی‌وی‌سی، پدیدهٔ جوش خوردن ذرات به یکدیگر اتفاق می‌افتد. نتایج نمونه‌های فرایند شده در یک برابندر پلاستیکوردر نشان می‌دهد که سرعت و میزان فیوژن نمونهٔ فرایند شده در یک مخلوط کن داخلی به دمای فرایندی، دور روتور و گشتاور اعمال شده بر روی ماده و ساختمان شیمیایی ماده افزودنی بستگی دارد.

## منابع و مراجع

1- M. Moghri, H. Garmabi and M. Akbarian, "Effect of Processing Parameters on Fusion and Mechanical Properties of a Twin-Screw Extruded Rigid PVC Pipe", J. Vinyl & Add. Tech., vol 9, No. 2, June (2003).

2- Rudlof J. Krzewki AND Edward A. Collins; "Rheology of PVC compounds"part .I. effect of processing variables on fusion"; J.MACROMOL.SCI – PHYS.,B20(4),443-464(1981)

3- D.R.Moore,"Influence of formulation on the compounding and rheological properties of PVC compositions",Plast. Rubb.Mat.& appl, 175-8, 4(1979).

4- Rudlof J. Krzewki and Edward A. Collins,"Rheology of PVC compounds. Part II. effect of lubricants on fusion";J.MACROMOL.SCI – PHYS.,B20(4),465-478(1981).

5- O. P. Obande and M. Gillbert;"Effect of formulation and processing conditions on PVC fusion"Plast & Rubb Process & Appl 10, 231-238, (1988).

6- J.E.Hartitz,The effect of lubricants on the fusion of rigid poly(vinyl chloride

1. Poly. Eng & Sci, Vol 14, No 5, P392-8, May 1974.

۷- مهدی مقری بیدگلی، حمید گرمابی، ماسیس اکبریان، "بررسی تأثیر شرایط فرآیند بر روی میزان فیوژن و خواص فیزیکی_ مکانیکی لوله های پی وی سی سخت"، هفتمین کنگره ملی مهندسی شیمی، تهران، آبان ماه، (۱۳۸۱).

8- Isabbele Fras, Philippe Cassagnau and Alain Michel, "Lubrication and slip flow during extrusion of plasticized PVC compounds in the presence of lead stabilizer", Polymer 40 1261-1269, (1999).

9- "Organic based heat stabilizers for rigid PVC", Plastics, Additives and Compounding, p 26-30, Nov (2001).

10- R.Kalouskova, M.Novotna and Z.Vymazal,"Investigation of thermal stabilization of Poly(vinyl chloride) by lead Stearate and its combination with synthetic hydrotalcite.